

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73352

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J L F	6770-4 J		
	J J X	6770-4 J		
	J K K	6770-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-152717	(71)出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22)出願日	平成4年(1992)5月19日	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(31)優先権主張番号	特願平3-174617	(72)発明者	松井 昶治 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
(32)優先日	平3(1991)6月19日	(72)発明者	脇本 光男 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 藤本 勉
(31)優先権主張番号	特願平3-299954		
(32)優先日	平3(1991)10月18日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平3-299955		
(32)優先日	平3(1991)10月18日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 自動車塗膜保護用シート

(57)【要約】

【目的】 耐熱性に優れて塗膜に段差等の変形を発生させ難く、糊残りも生じ難くて、屋外移送等で温度上昇を伴う場合にも初期の接着力の維持性に優れて接着保護性と剥離作業性のバランスに優れ、その良好なバランスを長期に持続する自動車の塗膜の保護用シートを得ること。

【構成】 60℃において $2 \times 10^5 \sim 7 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ の動的弾性率を有するゴム系粘着剤層を支持基材に設けてなる自動車塗膜保護用シート、及びゴム系粘着剤100重量部にシリコーンオイルを0.005~0.5重量部、又は重量平均分子量が1000~5万のアクリル系重合体を0.01~2重量部配合してなる粘着剤の層を支持基材に設けてなる自動車塗膜保護用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 60℃において $2 \times 10^5 \sim 7 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ の動的弾性率を有するゴム系粘着剤層を支持基材に設けてなることを特徴とする自動車塗膜保護用シート。

【請求項2】 ギュム系粘着剤100重量部にシリコンオイルを0.005～0.5重量部配合してなる粘着剤の層を支持基材に設けてなることを特徴とする自動車塗膜保護用シート。

【請求項3】 ギュム系粘着剤100重量部に重量平均分子量が1000～5万のアクリル系重合体を0.01～2重量部配合してなる粘着剤の層を支持基材に設けてなることを特徴とする自動車塗膜保護用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗膜を变形させ難く、自動車のボディーや部品等の表面保護に好適な自動車塗膜保護用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】塗装を終えた自動車ないしその部品等をトラックや船に荷積して海外等の遠隔地に移送する際などにおける塵や埃、雨等の種々の浮遊物ないし衝突物による塗膜の損傷や艶ボケないし変色等を予防する手段が求められている。従来、かかる予防手段としてワックスからなる厚さ5～20 μm の塗膜を付与する方式が知られていた。しかしながら、ワックス塗膜を均一に付与することが困難で様な保護が得られないこと、汚れやすいこと、酸性雨に弱いこと、塗装塗膜に浸透して変色等の原因になること、ワックス塗膜の付与とその除去に多大な労力を要し、溶剤の使用や廃液の処理など環境問題を誘発しやすいことなどの問題点があった。

【0003】一方、支持基材上に粘着剤層を設けてなる種々の表面保護用シートが知られており、塗膜を有する被着体用のものとしては、ガラス転移点を低くした放射線硬化粘着剤層を設けたものが提案されている（特開平2-199184号公報）。しかしながら、その粘着剤層を形成するための放射線硬化型粘着剤の調製に複雑で特殊な技術が要求されることもさながら、得られる粘着剤層が接着力に乏しく、塗膜の变形防止という塗膜保護用シートに特有の性能を付与するためにガラス転移点の低い粘着剤層としたためか耐熱性に乏しい問題点があった。そのため自動車に適用した場合、屋外移送時等の温度上昇で接着力が上昇して剥離が困難になるなどの基本的な性能が満足されない問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、自動車の屋外移送等で温度上昇が伴う場合にも初期の接着力の維持性に優れて接着保護性と剥離作業性のバランスに優れ、その良好なバランスを長期に持続すると共に、図1に例示の如き塗膜の段差等の变形が生じ難い自動車塗膜保護用シートの開発を目的とする。前記の図例は、支持基材

11と粘着剤層12からなる塗膜保護用シート1の接着部と非接着部の境界近傍における自動車の塗膜2に生じた微小变形21を例示したものである。かかる微小变形は、塗膜の熱变形温度よりも若干低い温度で10時間程度接着した場合に通例現れる。その凹凸变形としての段差の大きさ(d)は、0.1～0.5 μm 程度が一般的である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、60℃において $2 \times 10^5 \sim 7 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ の動的弾性率を有するゴム系粘着剤層を支持基材に設けてなることを特徴とする自動車塗膜保護用シート、及びゴム系粘着剤100重量部にシリコンオイルを0.005～0.5重量部、又は重量平均分子量が1000～5万のアクリル系重合体を0.01～2重量部配合してなる粘着剤の層を支持基材に設けてなることを特徴とする自動車塗膜保護用シートを提供するものである。

【0006】

【作用】60℃における動的弾性率が $2 \times 10^5 \sim 7 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ のゴム系粘着剤を用いることにより、良好な耐熱性に基づいて屋外移送等で温度上昇を伴う場合にも接着力が変化し難く、接着保護性と剥離作業性の基本性能に優れてその良好なバランスを長期に持続するものとすることができる。またシリコンオイル又は前記アクリル系重合体の配合により、ゴム系粘着剤の接着力を低下させて塗膜に対する接着力を適度に制御でき、耐熱性の良好なゴム系粘着剤の使用と相俟って、屋外移送等で温度上昇を伴う場合にも接着力の上昇が有効に抑制される。前記の結果、温度変化に伴う膨張や収縮の塗膜と粘着剤層における差による、保護用シートの特に周縁部での糊残りや塗膜段差等の变形が防止される。

【0007】

【発明の構成要素の例示】本発明の自動車塗膜保護用シートは、必要に応じてシリコンオイル又は低分子量のアクリル系重合体を配合したゴム系粘着剤層を支持基材に設けたものである。自動車塗膜に対する保護用シートの好ましい接着力は、100～1000 $\text{g}/20\text{mm}$ 、就中130～700 $\text{g}/20\text{mm}$ である。前記範囲外では、保護用シートが自動車の走行時に剥離したり、保護目的達成後にスムーズに剥離できない場合がある。

【0008】用いるゴム系粘着剤は硬化型である必要はないが、温度変化による膨張や収縮等の変化で保護用シートの端部に糊残りや塗膜段差等の变形が発生することを防止する点より、60℃において $10^5 \sim 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ の動的弾性率を示すものが好ましい。特にシリコンオイル又は低分子量のアクリル系重合体を配合しない場合には、60℃における動的弾性率が $2 \times 10^5 \sim 7 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲にあることが必要である。

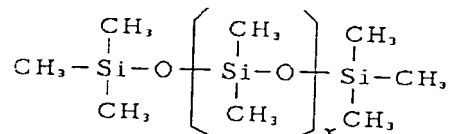
【0009】好ましく用いうるゴム系粘着剤としては、天然ゴム、ポリイソブチレン、A-B-A型ブロックポ

リマーなどのゴム系ポリマーを成分とし、必要に応じて所定の弾性率を付与するために粘着付与剤や軟化剤を配合したものなどがあげられる。充填剤、顔料、老化防止剤、安定剤などの適宜な添加剤を含有するものであってもよい。

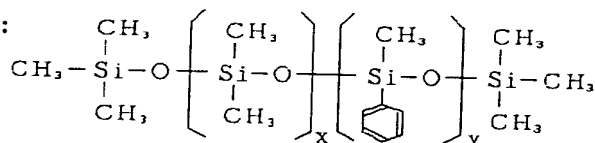
【0010】接着力の経時上昇、糊残り、塗膜の微小変形等を抑制する点よりは、塗膜とのSP値の開きが1以上、就中1.5以上のゴム系粘着剤が特に好ましく用いられる。また、性能の長期安定性の点よりゴム系ポリマーとしては、不飽和結合を有しない非硬化性のイソブチレン系ポリマーや、ポリスチレンブロックエチレン・ブチレン共重合体ブロックポリスチレンブロックからなるA-B-A型ブロックポリマーが好ましく用いられる。

【0011】粘着付与剤や軟化剤としては適宜なものを用いてよく、ゴム系ポリマーとの相溶性に優れるものが好ましく用いられる。一般に用いられる粘着付与剤としては、例えば炭化水素系樹脂、アルキルフェノール系樹脂、テルペン系樹脂などがあげられる。また一般に用いられる軟化剤としては例えば、ゴム系ポリマーがポリイソブチレンである場合には分子量の低いポリイソブチレン、A-B-A型ブロックポリマーである場合にはパラ*

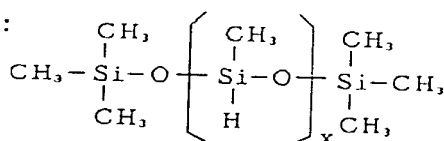
一般式【I】:



一般式【II】:



一般式【III】:



【0014】前記したシリコンオイルの具体例としては、SH-200、SH-203、SH-340、SH-3746、SF-8411、SF-8417、SF-8418、SF-8419、SF-8421、SF-8427、FS-1265（いずれも商品名、トーレ・シリコン社製）、TSF-400、TSF-401、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4452、TSF-4460、TSF-4700（いずれも商品名、東芝シリコン社製）、KP-301、KP-310、KP-316、KP-321、KP-322、KP-330、KP-354、KP-390（いずれも商品名、信越化学工業社製）などが

*フィン系オイルなどがあげられる。

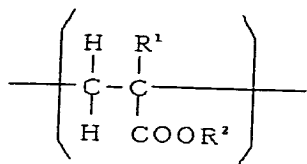
【0012】ゴム系粘着剤にはその接着力を低下させて温度上昇による接着力の上昇を抑制し、塗膜に段差等の変形を生じ難くすることを目的として、必要に応じシリコンオイル又は低分子量のアクリル系重合体が配合される。かかる目的の達成は、接着力に乏しく熱に不活性なシリコンオイル又は低分子量のアクリル系重合体が、ゴム系粘着剤との相溶性等の関係から粘着剤層の表面（塗膜との界面）に配向することなどによるものと考えられる。

【0013】シリコンオイルとしては、例えば下記の一般式で表されるジメチルポリシロキサン【I】、メチルフェニルポリシロキサン【II】、メチルヒドロジェンポリシロキサン【III】などが用いられる。また、それらに種々の官能基を導入して水への溶解性、相溶性、反応性などを改良した変性物なども用いる。その例としては、エポキシ系変性物、アルキル系変性物、アミノ系変性物、カルボキシル系変性物、アルコール系変性物、フッ素系変性物、アルキル・アラルキルポリエーテル系変性物、エポキシ・ポリエーテル系変性物、ポリエーテル系変性物などがあげられる。

あげられる。

【0015】シリコンオイルの配合量は、ゴム系粘着剤100重量部あたり0.005~0.5重量部である。その配合量が0.005重量部未満では配合効果に乏しくて接着力が満足に低下せず、0.5重量部を超えると接着力が過度に低下する場合がある。

【0016】一方、アクリル系重合体としては、重量平均分子量が1000~5万のものが用いられる。その例としては、下記の構造単位を有する液状物などがあげられる。



ただし、式中の R^1 は水素又はメチル基、 R^2 は炭素数が1~18のアルキル基である。

【0017】かかるアクリル系重合体は例えば、エチルアクリレート、(n, i, t-)-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートの如き、アルキル基の炭素数が1~18のアクリル酸ないしメタクリル酸のアルキルエステルの1種又は2種以上を用い、必要に応じて他のモノマーと共に溶液重合する方法などにより形成することができる。

【0018】本発明においては、ガラス転移点が $-20 \sim -65^\circ\text{C}$ のポリマーを形成する軟質モノマーを主成分に用いて、ガラス転移点が 0°C 以下の液状のアクリル系重合体としたものが好ましく用いられる。その具体例としては、モダフロー（モンサント社製）、ポリフローS（共栄社油脂化学工業社製）、ポリフローNo. 9（同前）、ディスパロン#1970（楠本化成社製）などの市販品があげられる。

【0019】アクリル系重合体の配合量は、ゴム系粘着剤100重量部あたり0.01~2重量部である。その配合量が0.01重量部未満では配合効果に乏しくて接着力が満足に低下せず、2重量部を超えると接着力が過度に低下する場合がある。

【0020】保護用シートの形成は例えば、溶剤による粘着剤溶液や粘着剤の熱熔融液を支持基材に塗布する方法、セパレータ上に形成した粘着剤層を移着する方法など公知の接着シートの形成方法に準じてよい。形成する粘着剤層の厚さは適宜に決定してよく一般には $20 \mu\text{m}$ 以下、就中 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ とされる。粘着剤層は必要に応じて実用に供されるまでの間、セパレータなどを仮着して保護される。

【0021】支持基材としては、適宜なものを用いてよく、一般にはプラスチックフィルム、多孔質フィルム、紙、不織布などが用いられる。支持基材の厚さは $300 \mu\text{m}$ 以下、就中 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が一般的であるが、これに限定されない。

【0022】本発明の自動車塗膜保護用シートは、例えばメラミン・アルキッド系やメラミン・アクリル系、ないしウレタン系などの塗膜で塗装処理された自動車のボディやその部品などからなる被着体に対する微小物の衝突や薬品等からの表面保護などに好ましく用いられる。特に、屋外移送等で温度上昇が伴う場合や、長期間接着しておく場合に有利に用いることができる。

【0023】実施例1

(4)

特開平6-73352

6

粘度平均分子量が120万のポリイソブチレン50部（重量部、以下同じ）と粘度平均分子量が3.5万のポリイソブチレン50部の混合物からなるゴム系粘着剤のトルエン溶液を、ポリプロピレン/ポリエチレン（重量比：1/9）からなる厚さ $40 \mu\text{m}$ のフィルムに塗布し、 120°C で3分間乾燥処理して、 60°C における動的弾性率が $1.2 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 、厚さ $10 \mu\text{m}$ の粘着剤層を有する保護用シートを得た。なお動的弾性率は、バイブロン測定器により周波数1Hzで測定した（以下同じ）。

【0024】実施例2

粘度平均分子量が120万のポリイソブチレン25部と粘度平均分子量が3.5万のポリイソブチレン75部の混合物からなるゴム系粘着剤を用いて、 60°C における動的弾性率が $4 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ の粘着剤層を形成したほかは実施例1に準じて保護用シートを得た。

【0025】実施例3

粘度平均分子量が120万のポリイソブチレン100部からなるゴム系粘着剤を用いて、 60°C における動的弾性率が $3 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ の粘着剤層を形成したほかは実施例1に準じて保護用シートを得た。

【0026】実施例4

粘度平均分子量が120万のポリイソブチレン75部と粘度平均分子量が3.5万のポリイソブチレン25部の混合物からなるゴム系粘着剤を用いて、 60°C における動的弾性率が $2.8 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ の粘着剤層を形成したほかは実施例1に準じて保護用シートを得た。

【0027】実施例5

ポリスチレンブロッカーエチレン・ブチレン共重合体ブロッカーポリスチレンブロックからなるA-B-A型ブロックポリマー（シェル化学社製、クレイトンG-1657）100部と、水添石油系樹脂（アルコンP-100、以下同じ）40部の混合物からなるゴム系粘着剤を用いて、 60°C における動的弾性率が $5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ の粘着剤層を形成したほかは実施例1に準じて保護用シートを得た。

【0028】実施例6

ポリスチレンブロッカーエチレン・ブチレン共重合体ブロッカーポリスチレンブロックからなるA-B-A型ブロックポリマー（クレイトンG-1652）100部と、水添石油系樹脂40部の混合物からなるゴム系粘着剤を用いて、 60°C における動的弾性率が $6 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ の粘着剤層を形成したほかは実施例1に準じて保護用シートを得た。

【0029】実施例7

粘度平均分子量が約3.5万のポリイソブチレン（ $3 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ ； 60°C における動的弾性率、以下同じ）90部及び粘度平均分子量が120万のポリイソブチレン（ $3 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ ）10部に、シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン：SH-200）0.0

1部を配合してなる粘着剤のトルエン溶液を、ポリプロピレン／ポリエチレン（重量比：9／1）からなる厚さ40 μ mのフィルムに塗布し、120℃で3分間乾燥処理して厚さ10 μ mの粘着剤層を有する保護用シートを得た。

【0030】実施例8

シリコンオイルの配合量を0.3部とした粘着剤を用いたほかは実施例7に準じて保護用シートを得た。

【0031】実施例9

粘度平均分子量が120万のポリイソブチレン（ 3×10^5 dyne/cm²）100部に、シリコンオイル（アルキル・アラルキルポリエーテル変性物：SF-8419）0.1部を配合してなる粘着剤を用いたほかは実施例7に準じて保護用シートを得た。

【0032】実施例10

シリコンオイルの配合量を0.4部とした粘着剤を用いたほかは実施例9に準じて保護用シートを得た。

【0033】実施例11

クレイトンG-1657：100部と、水添石油系樹脂40部の混合物からなるゴム系粘着剤（ 5×10^5 dyne/cm²）に、シリコンオイル（アルキル変性物：SH-230）0.2部を配合してなる粘着剤を用いたほかは実施例7に準じて保護用シートを得た。

【0034】実施例12

粘度平均分子量が約3.5万のポリイソブチレン（ 3×10^5 dyne/cm²）90部及び粘度平均分子量が120万のポリイソブチレン（ 3×10^5 dyne/cm²）10部に、アクリル系重合体（重量平均分子量3万：ポリフローN o. 9）0.015部を配合してなる粘着剤のトルエン溶液を、ポリプロピレン／ポリエチレン（重量比：1／9）からなる厚さ40 μ mのフィルムに塗布し、120℃で3分間乾燥処理して厚さ10 μ mの粘着剤層を有する保護用シートを得た。

【0035】実施例13

アクリル系重合体の配合量を0.3部とした粘着剤を用いたほかは実施例12に準じて保護用シートを得た。

【0036】実施例14

粘度平均分子量が120万のポリイソブチレン（ 3×10^5 dyne/cm²）100部に、アクリル系重合体（重量平均分子量3.7万：モダフロー）0.2部を配合してなる粘着剤を用いたほかは実施例12に準じて保護用シートを得た。

【0037】実施例15

アクリル系重合体の配合量を1.5部とした粘着剤を用いたほかは実施例14に準じて保護用シートを得た。

【0038】実施例16

クレイトンG-1657：100部と、水添石油系樹脂40部の混合物からなるゴム系粘着剤（ 5×10^5 dyne

/cm²）に、アクリル系重合体（モダフロー）0.8部を配合してなる粘着剤を用いたほかは実施例12に準じて保護用シートを得た。

【0039】比較例1

粘度平均分子量が3.5万のポリイソブチレン100部からなるゴム系粘着剤を用いて、60℃における動的弾性率が 1×10^5 dyne/cm²の粘着剤層を形成したほかは実施例1に準じて保護用シートを得た。

【0040】比較例2

クレイトンG-1657：100部からなるゴム系粘着剤を用いて、60℃における動的弾性率が 9×10^5 dyne/cm²の粘着剤層を形成したほかは実施例1に準じて保護用シートを得た。

【0041】評価試験

実施例、比較例で得た保護用シートについて下記の試験を行った。

糊残り

ガラス転移点が95℃のアルキッド・メラミン塗膜を有する板に室温にて保護用シートを接着したのち80℃×24時間の高温条件下に置いて取出し、室温で3時間放置後その保護用シートを剥離除去し、糊残りの有無、特に保護用シートの周縁部に相当する部分における糊残りの有無を調べた。

【0042】塗膜変形

前記の糊残り試験後のアルキッド・メラミン塗膜を観察し、目視による判定で塗膜における段差の発生の有無、特に保護用シートの周縁部に相当する部分における段差の発生の有無を調べ、図例の如く塗膜の微小変形における段差（21）が0.1 μ m未満の場合を無、0.1 μ m以上の場合を有として判定した。

【0043】初期の接着力

ガラス転移点が95℃のアルキッド・メラミン塗膜を有する板に保護用シートを23℃にて、2kgのゴムローラを一往復させて接着し、30分間経過後に保護用シートを剥離して接着力を測定した（180度ピール、剥離速度300mm/分）。

【0044】暴露後の接着力（剥離作業性）

ガラス転移点が95℃のアルキッド・メラミン塗膜を有する板に保護用シートを所定温度にて2kgのゴムローラを一往復させて接着し、それを所定の条件で暴露後、23℃下で30分間放置して前記に準じ接着力を測定した。なお前記の接着、暴露条件は、実施例1～6及び比較例1、2については接着温度：23℃、暴露条件：サンシャインウェザーメーター中での100時間照射とし、他の場合については接着温度：23℃、暴露条件：屋外（沖縄）3ヵ月間とした。

【0045】前記の結果を表1、表2に示した。

【表1】

	糊残り	塗膜変形	接着力 (g/20mm)	
			初 期	暴露後
実施例1	無	無	450	560
実施例2	無	無	560	620
実施例3	無	無	150	580
実施例4	無	無	200	580
実施例5	無	無	270	400
実施例6	無	無	230	350
実施例7	無	無	800	810
実施例8	無	無	400	420
実施例9	無	無	290	300
実施例10	無	無	150	180
実施例11	無	無	200	210

【0046】

* * 【表2】

	糊残り	塗膜変形	接着力 (g/20mm)	
			初 期	暴露後
実施例12	無	無	750	790
実施例13	無	無	250	300
実施例14	無	無	220	240
実施例15	無	無	60	95
実施例16	無	無	130	150
比較例1	有	無	凝集破壊	測定不可
比較例2	無	有	35	160

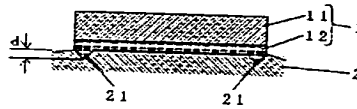
【0047】

【発明の効果】本発明によれば、塗膜に段差等の変形を発生させ難くて、かつ糊残りも生じ難く、しかも温度上

昇を伴う場合にも初期の接着力の維持性に優れて接着保護性と剥離作業性のバランスに優れ、その良好なバランスを長期に持続する自動車塗膜保護用シートを得ること

ができる。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 江田 猛
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
 西ペイント株式会社内
 (72)発明者 龍野 忠義
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
 西ペイント株式会社内

(72)発明者 桑原 豊
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
 電工株式会社内
 (72)発明者 柴田 健一
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
 電工株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)11月22日

【公開番号】特開平6—73352

【公開日】平成6年(1994)3月15日

【年通号数】公開特許公報6—734

【出願番号】特願平4—152717

【国際特許分類第5版】

C09J 7/02 JLF 6904-4J

JJX 6904-4J

JKK 6904-4J

【手続補正書】

【提出日】平成6年4月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】 接着力の経時上昇、糊残り、塗膜の微小

変形等を抑制する点よりは、塗膜とのSP値の開きが1以上、就中1.5以上のゴム系粘着剤が特に好ましく用いられる。また、性能の長期安定性の点よりゴム系ポリマーとしては、非硬化性のイソブチレン系ポリマーや、ポリスチレンブロック-エチレン・ブチレン共重合体ブロック-ポリスチレンブロックからなるA-B-A型ブロックポリマーが好ましく用いられる。